УДК 541.16.182

НАГРЕВАНИЕ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ В СМЕСЯХ С ОКСИДАМИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Ю.А. Амелькович, А.П. Ильин, А.Ю. Годымчук

НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета
E-mail: amely@tpu.ru

Исследовано окисление нанопорошков меди и алюминия, полученных методом электрического взрыва проволоки, в смесях с неорганическими оксидами при нагревании. Показано, что в присутствии Al_2O_3, SiO_2 и MnO_2 устойчивость нанопорошков к окислению повышалась, о чём свидетельствуют значения параметров окисления: температура начала окисления, степень окисленности и максимальная скорость окисления металла. С увеличением содержания оксидной добавки окислительные процессы, протекающие в нанопорошках, замедляются.

Введение

Рост производства и расширение областей применения нанопорошков различных металлов обуславливает потребность в изучении их свойств [1]. Например, нанодисперсные порошки алюминия находят применение в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2], в пиротехнике [3], порошковой металлургии; нанопорошки меди входят в состав металлоплакирующих смазочных составов [4], в состав шихт при получении металлокерамических и керамических материалов, где их использование связано с непосредственным контактом с неорганическими веществами, в том числе и оксидами [2]. Ввиду повышенной реакционной способности нанопорошков металлов их контакт с другими веществами связан с риском неконтролируемого возгорания. При одновременном окислении металлов кислородом воздуха могут протекать экзотермические химические реакции, сопровождающиеся значительным выделением тепла [3]. В связи с этим актуальна проблема изучения нанопорошков металлов при их нагревании в смесях с неорганическими оксидами: результаты экспериментов необходимы для разработки средств тушения нанопорошков.

Целью данной работы являлось изучение окисления нанопорошков меди и алюминия в смесях с неорганическими оксидами при нагревании.

Экспериментальная часть

В работе исследовались нанопорошки алюминия (НПА) и нанопорошки меди (НПМ), полученные с помощью электрического взрыва проволоки диаметром 0,3 мм и длиной 60 мм в среде аргона. Данный метод основан на распылении металлических проводников мощными импульсами тока (до 500 кА) при разряде батареи конденсаторов [5]. Величину введённой в проводник энергии изменяли путём подачи различного напряжения (от 18 до 30 кВ) на взрывающийся проводник, она составляла

от 0,7 до 1,8 энергии его сублимации. Нанопорошки получали на опытно-промышленной установке «УДП-4Г» ФГНУ «Научно-исследовательский институт высоких напряжений» при ТПУ, г. Томск [6].

Определение микроструктурных характеристик поверхности НПА и НПМ проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы "Jeol" (Япония).

Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$, м^2/г) нанопорошков измеряли по методу БЭТ с использованием прибора ASAP2020. Используя значение величины $S_{уд}$, рассчитывали значение среднеповерхностного диаметра ($d_{ср}$, мкм) частиц порошка по эмпирической формуле [7]:

$$d_{ср}=6/(\rho S_{уд}),$$

где ρ – плотность металла, г/см^3.

В качестве неорганических добавок были выбраны: химически инертный оксид алюминия (γ-Al_2O_3) и возможный окислитель – оксид кремния (SiO_2).

Для изучения влияния выбранных оксидов на параметры окисления нанопорошков при нагревании готовили неуплотнённые смеси (в свободно насыпанном виде), содержащие 90, 50 и 10 мас. % нанопорошков (метод сухого смешивания). Оксиды предварительно просеивали через сито с размером отверстий 63 мкм.

Определение влияния оксидов на параметры окисления исследуемых нанопорошков проводилось на основе данных дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализов с использованием дериватографа Q-1500 (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей» в режиме линейного нагрева (10 °С/мин) в атмосфере воздуха в интервале температур 20...900 °С [8].

Реакционная способность нанопорошков оценивалась по следующим параметрам: температура начала окисления ($t_{но}$, °С), степень окисленности (прирост массы образцов за счёт образования оксидов, мас. %), максимальная скорость окисления металла (изменение массы образца в минуту, $V_{ок}$, мас. %/мин.) и приведённый тепловой эффект окисления ($S/\Delta m$, отн. ед.). За температуру начала окисления принималась температура начала интенсивных окислительных процессов согласно ТГ по методу Пилояна [9]. Степень окисленности определялась термогравиметрической (ТГ) зависимостью как отношение прироста массы образца в процессе окисления к массе исходного металлического порошка в образце. Максимальная скорость окисления металла определялась также по ТГ как наиболее быстрое изменение массы образца в определённом температурном интервале (рис. 1).

Тестирование исходных электровзрывных нанопорошков алюминия показало, что с увеличением напряжения, подаваемого на проводник, дисперсность частиц возрастает. Изменение температуры начала окисления от размера частиц нанопорошка наблюдается в узком интервале от 530 до 550 °С (табл. 1), но не превышает стандартной температуры плавления алюминия (660 °С). Степень окисленности нанопорошков меняется также неоднозначно. Приведённый тепловой эффект окислительных процессов, протекающих в нанопорошках алюминия при нагревании имеет тенденцию к увеличению: чем больше площадь удельной поверхности частиц, т.е. меньше диаметр частицы, тем выше приведённый тепловой эффект реакции.

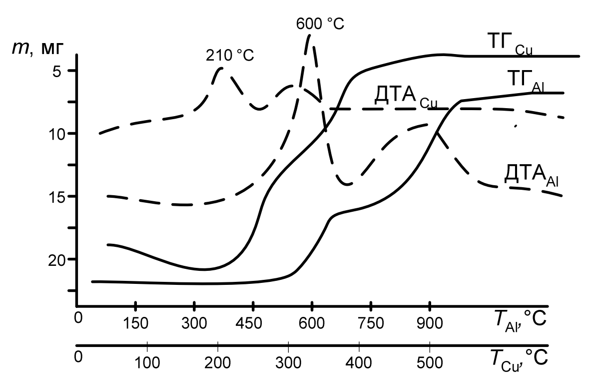


Рис. 1. *Дериватограммы окисления образцов нанопорошков алюминия и меди: ТГ – изменение массы образцов во времени, мг; ДТА$_{Al}$ и ДТА$_{Cu}$ – зависимость выделения теплоты во время нагрева; скорость нагрева – 10 °С/мин, атмосфера – воздух*

Таблица 1. *Характеристики нанопорошков алюминия, полученных с помощью электрического взрыва проводников*

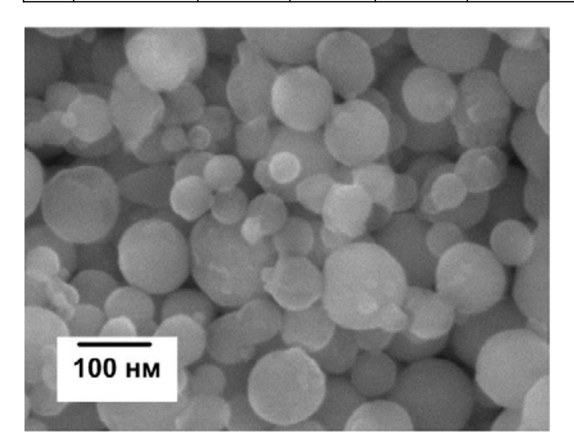
№№ п/п	Напряжение, подаваемое на взрываемый проводник, кВ	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м^2/г	Температура начала окисления $t_{но}$, °С	Прирост массы по ТГ до 660 °С Δm, мас. %	Приведенный тепловой эффект окисления ($S/\Delta m$), отн. ед.
1	30	10,8±0,3	540	27,4	3,9
2	28	9,9±0,3	530	28,6	5,5
3	26	9,9±0,9	550	26,5	3,7
4	24	9,3±0,3	540	35,4	2,9
5	22	8,8±0,25	550	39,1	3,3
6	20	6,7±0,2	540	31,3	3,1
7	18	7,7±0,25	550	28,3	2,9

Для нанопорошков меди характерно также постоянство температуры начала окисления частиц, подвергшихся пассивированию воздухом, она составляет 160...170 °С (табл. 2). Степень окисленности металлической меди до плавления не превышала 20,8 мас. %. При этом приведённый тепловой эффект при окислении нанопорошков меди (табл. 2, обр. 3–7) с уменьшением площади удельной поверхности (увеличением дисперсности частиц) снижался.

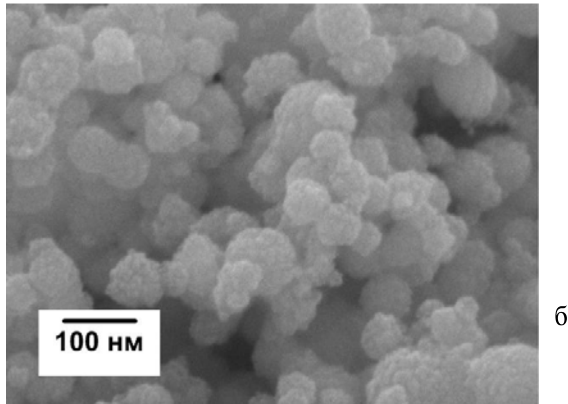
Тестирование НПА и НПМ показало, что частицы нанопорошков имеют сферическую форму (рис. 2). Для исследования были выбраны НПА и НПМ, площадь удельной поверхности которых составила 9,9 и 3,7 м^2/г, соответственно.

Таблица 2. *Характеристики нанопорошков меди, полученных с помощью электрического взрыва проводников*

№ п/п	Напряжение, подаваемое на взрываемый проводник, кВ	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м²/г	Температура начала окисления $t_{но}$, °С	Прирост массы по ТГ до 660 °С Δm, мас. %	Приведенный тепловой эффект окисления $(S/\Delta m)$, отн. ед.
1	30	6,2±0,2	165	20,1	1,53
2	28	8,2±0,2	170	19,4	1,43
3	26	10,2±0,3	170	19,6	1,62
4	24	5,7±0,2	160	18,7	1,54
5	22	3,8±0,2	170	19,8	1,52
6	20	3,7±0,3	170	20,8	1,41
7	18	3,9±0,1	170	20,6	1,24



а



б

Рис. 2. *Микрофотографии фракций частиц электровзрывных нанопорошков: а) алюминия; б) меди*

Результаты и их обсуждение

При контакте нанопорошков металлов с воздухом на металлических частицах образуется слой оксидов, который препятствует полному окислению. При нагревании до определённых температур в металлических частицах инициируются окислительно-восстановительные процессы [4]:

$$2Al+3/2O_2=Al_2O_3-1675\ кДж/моль,$$

$$Cu+1/2O_2=CuO-157\ кДж/моль,$$

$$2Cu+1/2O_2=Cu_2O-173,2\ кДж/моль.$$

Согласно ТГ (рис. 1), окислительные процессы в НПА становятся заметными при ~ 500 °С (табл. 3, обр. 1), при этом максимальная скорость окисления составила 4,75 мас. % в минуту. При линейном нагреве максимальная степень превращения (окисленности) алюминия достигает 51,8 мас. %.

При нагревании НПА в смеси с оксидами температура начала окисления алюминия увеличивалась с ростом массового содержания оксидов в смеси, что оказалось характерным для всех типов изучаемых образцов [10]. Так, в присутствии 10 мас. % оксида алюминия температура начала окисления образца уже увеличилась на 20 °С (табл. 3, обр. 2), при этом, чем выше содержание добавки (оксида) в смеси, тем больше максимальная скорость окисления алюминия (табл. 3, обр. 2–4).

В присутствии оксида кремния в смеси также увеличивалась температура начала окисления НПА, но скорость окисления алюминия изменялась незначительно (табл. 3, обр. 5–7). Также как и при введении Al_2O_3 нагревание НПА с SiO_2 сопровождалась меньшим приростом массы по сравнению с окислением НПА без добавок в аналогичных условиях: степень окисленности НПА уменьшалась с 50,3 до 43,9 мас. % при снижении содержания металлического нанопорошка алюминия в смеси.

Таблица 3. *Параметры окисления нанопорошка алюминия в смесях с оксидами алюминия и кремния*

№	Состав	Температура начала процесса окисления, T_0 (±5), °С	Степень окисленности Образца, Δm* (±2 %), мас. %	Максимальная скорость окисления, $V_{ок}$, мас. %/мин	Температура окончания интенсивного окисления, $T_{ио}$, °С
1	НПА	500	51,8	4,8	810
2	НПА:Al_2O_3=90:10	520	39,6	3,5	590
3	НПА:Al_2O_3=50:50	560	47,1	4,4	590
4	НПА:Al_2O_3=10:90	590	44,7	9,3	600
5	НПА:SiO_2=90:10	520	50,3	4,7	580
6	НПА:SiO_2=50:50	520	48,1	4,8	590
7	НПА:SiO_2=10:90	600	43,9	4,9	610

** расчет увеличения массы образца (Δm) проводился в пересчете на содержание НПА в образце*

Тестирование нанопорошков меди показало, что их окисление начинается уже при ~180 °С (табл. 4, обр. 1), в то время как окисление грубодисперсных порошков данного металла начиналось при 240 °С. Малый размер частиц обуславливает и высокую скорость окисления, которая достигала 1,7 мас. % в минуту, при этом степень окисленности порошка составляла 15,5 мас. %.

Установлено, что присутствие неорганических оксидов незначительно повышало температуру начала окисления НПМ: от 180 до 190 °С. Массовое же содержание оксидов в образцах не влияло на эту величину.

Добавки небольшого количества такого химически инертного оксида как Al_2O_3 в смесь приводило к

повышению степени превращения НПМ (табл. 4, обр. 1, 2). Дальнейшее увеличение содержания данной добавки в образцы (табл. 4, обр. 3, 4) привело к снижению степени превращения НПМ при нагревании. Аналогичная зависимость наблюдалась и при добавлении SiO_2 в смесь (табл. 4, обр. 1, 5–7).

Таблица 4. *Параметры окисления нанопорошка меди в смесях с оксидами алюминия и кремния*

№	Состав	Температура начала процесса окисления, T_0 (±5), °С	Степень окисленности Образца, Δm* (±2 %), мас. %	Максимальная скорость окисления, $V_{ок}$, мас. %/мин	Температура окончания интенсивного окисления, $T_{ио}$, °С
1	НПМ	180	15,5	1,7	220
2	НПМ:Al_2O_3=90:10	190	17,0	1,5	210
3	НПМ:Al_2O_3=50:50	190	12,4	1,4	220
4	НПМ:Al_2O_3=10:90	190	9,8	0,7	–
5	НПМ:SiO_2=90:10	190	16,7	1,7	210
6	НПМ:SiO_2=50:50	190	9,2	1,4	220
7	НПМ:SiO_2=10:90	190	7,1	0,9	350

**расчет увеличения массы образца (Δm) проводился в пересчете на содержание НПА в образце*

Максимальная скорость окисления образцов с добавками снижалась по сравнению с НПМ без добавок. С увеличением содержания в смеси как $A_{l2}O_3$, так и SiO_2, скорость протекания окислительных процессов в нанопорошке замедлялась.

Выводы

1. Анализ параметров активности показал, что при добавлении в нанопорошок алюминия Al_2O_3 и SiO_2 в порошкообразном виде устойчивость нанопорошков к окислению повышалась: возрастала температура начала окисления, степень окисленности образцов уменьшалась по сравнению с исходными образцами. В то же время добавки оксидов в нанопорошок меди сначала привели к увеличению (на 10 °С), а затем не влияли на температуру начала их окисления, которая оставалась практически постоянной и составляла 190 °С.
2. При разбавлении нанопорошка алюминия оксидами алюминия и кремния температура начала окисления возрастала на 90 и на 100 °С соответственно. Максимальная скорость окисления алюминия при добавлении 10 % Al_2O_3 уменьшилась в 1,25 раза, а при дальнейшем разбавлении постоянно возрастала: при добавлении 90 % Al_2O_3 – в 1,8 раза. Вероятно, что после частичного окисления нанопорошка алюминия и достижения температуры плавления SiO_2 процесс окисления-восстановления замедлялся, что, в первую очередь, заметно по уменьшению степени окисленности алюминия с 50,3 до 43,9 мас. %.
3. Для меди тепловой эффект при её окислении существенно ниже. В отличие от смесей нанопорошка алюминия температура начала окисления меди не изменялась и составляла 190 °С для смесей с Al_2O_3 и SiO_2. Небольшие добавки оксидов (10 мас. %) увеличивали степень окисленности нанопорошка, но при увеличении содержания оксидов, степень окисленности снижалась. Добавки оксидов снижали максимальную скорость окисления: с 1,7 до 0,7 мас. % в минуту при добавлении Al_2O_3 и с 1,7 до 0,9 мас. % в минуту в случае SiO_2, что можно объяснить уменьшением теплопроводности смесей. Постоянство температуры начала окисления подтверждает ранее полученные результаты о структуре двойного электрического слоя, защищающего медь от окисления. Разрушение этого слоя (электрический пробой) происходит при строго определённой температуре 190 °С, или при 160...170 °С для образцов, полученных в разных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТГУ, 2005. – 148 с.
2. Хабас Т.А., Верещагин В.И. Синтез сложных соединений в бипарных и тройных оксидных системах с добавками нанодисперсного алюминия // Новые огнеупоры. – 2003. – № 36. – С. 35–38.
3. Teipel U. Energetic Materials. – Heppenheim: Litges and Dopf Buchbinderei GmbH, 2005. – P. 237–292.
4. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
5. Кварцхава И.Ф., Плютто А.А., Чернов А.А., Бондаренко В.В. Электрический взрыв металлических проволок // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1956. – Т. 30. – № 1. – С. 42–53.
6. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
7. Буланов В.Я., Кватер Л.И. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.
8. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова, В.И. Берштейна. – М., 1978. – 526 с.
10. Амелькович Ю.А., Годымчук А.Ю., Ильин А.П. Окисление нанопорошков меди и алюминия в смеси с неорганическими оксидами // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Матер. VII Всеросс. конф. – Звенигород, п/т Ершово, 22–24 ноября 2005. – М.: МИФИ, 2005. – С. 148–149.